

532,963

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/038836 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/86, 8/10
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013415
(22) 国際出願日: 2003年10月21日 (21.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-312645
2002年10月28日 (28.10.2002) JP
特願 2002-315501
2002年10月30日 (30.10.2002) JP
特願 2002-315801
2002年10月30日 (30.10.2002) JP

351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 加地 勇人 (KAJI, Hayato) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 稲井 滋 (INAI, Shigeru) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 室 岳志 (MURO, Takeshi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 渡邊 真也 (WATANABE, Shinya) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 末成 幹生 (SUENARI, Mikio); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目6番13号 アサコ京橋ビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都 港区 南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 薫 (FUKUDA, Kaoru) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 谷 雅樹 (TANI, Masaki) [JP/JP]; 〒

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE FOR SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池用電極構造体

(57) Abstract: An electrode structure for a solid polymer type fuel cell, wherein an anode side gas diffusion layer thereof comprises a moisture holding layer having a moisture holding material for improving water holding property on a carbon base material in an amount of 5 to 20 wt % relative to the total amount of an electron conducting material and the moisture holding material or containing carbon particles exhibiting a water adsorption amount of 150 cc/g or more under a saturated water vapor pressure at 60°C, exhibits a water absorption percentage at 60°C of 40 to 85 %, and exhibits a pressure difference of 60 to 120 mm aq, and wherein the percentage of the amount of the catalyst material electric charge of a cathode catalyst layer present in the route for conducting a proton from a polymer electrolyte membrane in the electrode structure is 15 % or more relative to the electric charge amount of the total catalyst material present in the cathode catalyst layer. In a preferred embodiment, the anode side gas diffusion layer comprises a carbon base material having been subjected to a hydrophilicity imparting treatment so as to have a contact angle with water of 90 degrees or less and, provided thereon, a layer comprising carbon particles exhibiting a water adsorption amount of 150 cc/g or more under a saturated water vapor pressure at 60°C and a fluororesin, and exhibits a water absorption percentage at 60°C of 40 to 85 % and a penetration resistance of 5 mΩ or less.

(57) 要約: アノード拡散層に、カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5~20重量%含有する水分保持層を設け、または、60°Cの飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子を含有し、その60°Cの水分吸着率を40~85%とし、差圧を60~120mm aq以下とし、前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合をカソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上とする。また、親水化処理を施して水との接触角を90°以下としたカーボン基材上に、60°Cの飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層を設け、60°Cの水分吸着率を40~85%、貫通抵抗を5mΩ以下とする。

WO 2004/038836 A1

明 細 書

固体高分子型燃料電池用電極構造体

技術分野

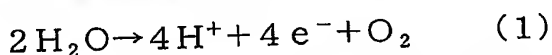
本発明は、固体高分子型燃料電池用電極構造体に係り、特に、燃料不足時の性能劣化を抑制させた固体高分子型燃料電池用電極構造体に関するものである。

背景技術

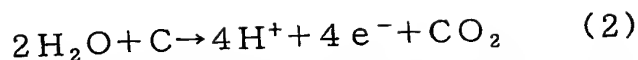
固体高分子型燃料電池は、平板状の膜電極複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の両側にセパレータが積層されて構成されている。膜電極複合体は、一般に、カソード側の電極触媒層とアノード側の電極触媒層との間に高分子電解質膜が挟まれ、各電極触媒層の外側にガス拡散層がそれぞれ積層された積層体である。このような燃料電池によると、例えば、アノード側に配されたセパレータのガス通路に水素ガスを流し、カソード側に配されたセパレータのガス通路に酸化性ガスを流すと、電気化学反応が起こって電流が発生する。

燃料電池の作動中においては、ガス拡散層は電気化学反応によって生成した電子を電極触媒層とセパレータとの間で伝達させると同時に燃料ガスおよび酸化性ガスを拡散させる。また、アノード側の電極触媒層は燃料ガスに化学反応を起こさせプロトン(H⁺)と電子を発生させ、カソード側の電極触媒層は酸素とプロトンと電子から水を生成し、電解質膜はプロトンをイオン伝導させる。そして、正負の電極触媒層を通して電力が取り出される。

自動車等の運転ではしばしば急激な出力変動が生じるため、動力源として上記のような固体高分子型燃料電池を用いる場合には、ガス供給の追従が遅れることがあり、この時、燃料電池用電極構造体において一時的な燃料不足の状況が生じる。この燃料不足状況では、アノードにおいて、プロトンの供給源として下記式1のように水の電気分解が進行し、電流の維持が図られる。



また、上記のような水の電気分解が進行している状況において、さらに燃料不足が継続すると、下記式2のようなカーボン腐食反応が進行する。



この式2の反応においては、触媒担体であるカーボンブラックが腐食され、その結果、燃料電池用電極構造体の発電性能が劣化するおそれがある。

このような問題に対する解決策としては、触媒の担持率を増加させることにより、または、耐食性の高いカーボンを使用することにより、カーボン腐食の耐性を向上させる技術（国際公開第01/15254号パンフレット）が提案されている。また、上記式1の反応に着目し、アノード触媒層に水の電気分解促進触媒を添加する技術（国際公開第01/15247号パンフレット、第01/15255号パンフレット）、アノード触媒層または拡散層に水量上昇材料を添加する技術（国際公開第01/15255号パンフレット、第01/15249号パンフレット）等が提唱されている。

しかしながら、上記の従来技術では、一時的な燃料不足状況においては効果が見られるものの、実際の運転状況のような燃料不足が繰り返し生じるような条件および定格運転条件においては、アノード触媒層が水を保持するために、アノード触媒層中の細孔のガス拡散流路に水が溜まりガスの拡散を阻害する現象、いわゆる、フラッティングが生じるといった問題を有していた。このフラッティングが生じると、燃料ガスの供給が阻害され、アノード（燃料ガス極）中の燃料不足領域を拡大して、カーボンの腐食反応を進行させ、その結果、電極構造体の性能低下が生じてしまう。

発明の開示

そこで、本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、燃料不足状況においても性能劣化を抑制し得る固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供することを目的としている。

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記アノード拡散層は、（１）カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5～20重量%含有する水分保持層を設け、または、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子を含有し、（２）アノード拡散層の60℃の水分吸

着率が40～85%であり、(3) 差圧測定法により測定された差圧は60 mm a q以上120 mm a q以下であり、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴としている。

本発明によれば、アノード触媒層に水保持性を持たせるのではなく、カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5～20重量%含有する水分保持層を設けることによって、または、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150 c.c/g以上であるカーボン粒子を含有することによって、アノード拡散層の60℃の水分吸着率を40～85%とし、アノード拡散層に高い水保持性を持たせている。そして、燃料不足の際には、アノード拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されることとなる。

このように、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、燃料不足状況においてのみ水がアノード触媒層に供給されるため、アノード触媒層ではフラッティングが生じることなく、一方、燃料不足の際に、アノード触媒層において水の電気分解が促進させるため、水の電気分解の次ステップであるカーボンの腐食反応を抑制することができる。

また、本発明の他の態様として、固体高分子型燃料電池用電極構造体は、高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記アノード拡散層は、(1) 親水化処理を施して水との接触角を90°以下としたカーボン基材上に、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150 c.c/g以上であるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層を有し、(2) アノード拡散層の60℃の水分吸着率が40～85%であり、(3) 貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5 mΩ以下であり、(4) 差圧測定法により測定された差圧は60 mm a q以上120 mm a q以下であり、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを好ましい形態

としている。

この態様によれば、アノード触媒層に水保持性を持たせるのではなく、アノード拡散層のカーボン基材に親水化処理を施し、かつ60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子を含有することによって、アノード拡散層の60℃の水分吸着率を40～85%とし、アノード拡散層に高い水保持性を持たせている。そして、燃料不足の際には、アノード拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されることとなる。

また、本発明の他の態様として、固体高分子型燃料電池用電極構造体は、高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記触媒層は、少なくとも触媒、触媒を担持するカーボン粒子および高分子電解質からなり、さらにカソード触媒層には造孔材が含有されており、前記拡散層は、カーボン基材上に、カーボン粒子とフッ素樹脂からなる層を有し、アノード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g以上であり、カソード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g未満であり、前記アノード拡散層は、60℃の水分吸着率が40～85%であり、前記アノード拡散層および前記カソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧は60mmHg以上120mmHg以下であり、かつ貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下であり、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを好ましい形態としている。

この態様によれば、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子をアノード拡散層に含有させ、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g未満であるカーボン粒子をカソード拡散層に含有させるとともに、アノード拡散層の60℃の水分吸着率を40～85%とすることによって、カソードからアノードへの逆拡散水量を増加させるとともに、アノード拡散層に高い水保持性を持たせている。そして、燃料不足の際には、アノード

ド拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されることとなる。

また、本発明の他の態様としての固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理が施されて水との接触角が 90° 以下であり、カソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理が施されて水との接触角が 130° 以上であることを好ましい形態としている。この形態によれば、アノード拡散層に高い水保持性を保持しつつ、生成水および供給水のカソードからアノードへの逆拡散をより効率良く行うことができ、アノード触媒層における水の電気分解をさらに促進させ、上記カーボンの腐食反応の抑制効果を向上させることができる。

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、カソード触媒層、カソード拡散層およびアノード拡散層以外の構成要素は特に限定されるものではないので、以下、これらの構成要素について詳細に説明する。

本発明の第1、第2実施形態の固体高分子型燃料電池用電極構造体におけるアノード拡散層は、(1)カーボン基材と、(2)その上に構成されるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層と、(3)さらにその上に構成されるカーボン粒子、高分子電解質、造孔材および保水性物質からなる層により構成されてもよく、または、(1)カーボン基材と、(2)その上に構成されるカーボン粒子、フッ素樹脂および保水性物質からなる層により構成されてもよい。

また、本発明におけるアノード拡散層は、カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5～20重量%含有する水分保持層を設けるか、または、 60°C の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が 150cc/g 以上であるカーボン粒子を含有することによって、 60°C の水分吸着率を40～85%とすることが必要である。第1図は、電子導電物質と保水性物質との総量に対する保水性物質の含有率と電圧低下量との相関を示した線図であり、第2図は、カーボン粒子の水分吸着量と電圧低下量との相関を示した線図である。これらの線図から明らかなように、保水性物質の含有率が5～20重量%の範囲内、または、カーボン粒子の水分吸着量が 150cc/g 以上であれば、電圧低下量が 30mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。また、第3

図は、アノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、アノード拡散層の水分吸着率が40～85%の範囲内であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対し、保水性物質の含有量、または、カーボン粒子の水分吸着量が上記値より少ないと、アノード拡散層の水分吸着率が小さすぎて、上記の効果が得られない。一方、保水性物質の含有量、または、カーボン粒子の水分吸着量が上記値より多いと、アノード拡散層の水分吸着率が大きすぎて、フラッティングによるガス供給性が低下し、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい逆効果になってしまう。本発明における保水性物質としては、ゼオライト、 γ -アルミナ、シリカ等の酸化物が挙げられる。

また、本発明においては、差圧測定法により測定された差圧が60～120mm a qの範囲でなければならない。第4図は、アノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。この線図から明らかなように、アノード拡散層の差圧が60～120mm a qの範囲内であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対して、この差圧が120mm a qより大きいと、ガス供給性が低下し、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい、一方、この差圧が60mm a qより小さいと、水排出性が高いために水の電気分解のみではプロトンの供給ができず、アノードにおけるカーボン材料の腐食反応が進行してしまう。ここで、本発明における差圧測定法とは、ガス流路の途中にアノード拡散層を挟み込んで保持した状態において、反応ガスを所定流量流し、アノード拡散層前後における圧力を測定し、その圧力差を求める方法である。

さらに、高分子電解質膜とアノード触媒層の密着性が良好でないと、水の電気分解で生成したプロトンの供給を高分子電解質膜に適切に行えないため、本発明においては、この適切な密着性の度合いをサイクリックボルタンメトリ法による測定値で表した。すなわち、本発明における密着率は下記式により定義した。

$$\text{密着率 (\%)} = (\text{片側加湿のサイクリックボルタンメトリ法による測定値}) / (\text{両側加湿のサイクリックボルタンメトリ法による測定値}) \times 100$$

ここで、両側加湿のサイクリックボルタンメトリ法とは、アノードおよびカソードの両極に加湿ガスを供給し、電極構造体全体に水分を行き渡らせて、電極触媒層中の全ての触媒物質の電気化学表面積に基づく電荷量を測定する方法である。一方、片側加湿のサイクリックボルタンメトリ法とは、アノードからのみ加湿ガスを供給し、アノード側から供給された水分をカソード側の固体高分子膜の導電経路だけに分散させて、高分子電解質膜からプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質の電気化学表面積に基づく電荷量を測定する方法である。この高分子電解質膜からプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質の量が多いほど、密着率が高く、触媒物質が有効に使用されていることを示している。

第5図は、密着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかに、密着率が15%以上であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。したがって、本発明においては、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることが必須である。

また、本発明の電極構造体においては、 1 A/cm^2 時の抵抗過電圧損失が10mV未満とすることが好ましい。第6図は、貫通抵抗と 1 A/cm^2 時の電圧損失との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、貫通抵抗が $5\text{ m}\Omega$ 以下であれば、 1 A/cm^2 時の電圧損失が10mV未満となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。

また、本発明の第3実施形態におけるアノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理を施して水との接触角を 90° 以下としたものに限定される。このカーボン基材上に、 60°C の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が 150 cc/g 以上であるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層を設けることによって、アノード拡散層の 60°C の水分吸着率を40~85%とすることが必要である。第7図は、カーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図である。第7図と前述の第2図の線図から明らかなように、カーボン基材の水との接触角が 90° 以下であり、カーボン粒子の水分吸着量が 150 cc/g 以上であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。また、第8図は、ア

ノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。本実施形態においても、この線図から明らかなように、アノード拡散層の水分吸着率が40～85%の範囲内であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対し、カーボン基材の接触角が上記値より大きいと、アノード拡散層に吸着された水分をアノード触媒層に向かわせることとなり、アノード触媒層においてフラッティングを引き起こしてガス供給性の低下が生じ、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまう。また、カーボン粒子の水分吸着量が上記値より少ないと、アノード拡散層の水分吸着率が小さすぎて、上記の効果が得られない。一方、カーボン粒子の水分吸着量が上記値より多いと、アノード拡散層の水分吸着率が大きすぎて、フラッティングによるガス供給性が低下し、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい逆効果になってしまう。

また、本実施形態においても、前述の理由により、差圧測定法により測定された差圧が60～120mm a qの範囲でなければならない。第9図は、アノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

第10図は、本実施形態における密着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、密着率が15%以上であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。したがって、本発明においては、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることが必須である。

また、本発明の第4実施形態の固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、カソード触媒層に、造孔材を含有させることによって、カソード触媒層におけるフラッティングの防止を図るとともに、カソード拡散層に、撥水性のカーボン粒子を用いることによって、カソードで生成する反応生成水および供給水をアノード側に逆拡散によりスムーズに供給することができる。この撥水性のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g未満であることが必須である。第11図は、本実施形態のカソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、カ

ソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量が 150 cc/g 未満であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。

また、本実施形態におけるアノード拡散層は、親水性のカーボン粒子を用いているので、保水効果が得られ、燃料不足の際には、ここから水分をアノード触媒層に供給することにより水の電気分解を促進し、電解質膜へのプロトンの供給を行い、かつカソード側からの逆拡散水をもアノード触媒層での水の電気分解に用いることができるため、水の電気分解の次ステップであるカーボンの腐食まで至りにくくすることができる。この親水性のカーボン粒子は、 60°C の飽和水蒸気圧下において水分吸着量が 150 cc/g 以上であることが必須である。第12図は、本実施形態のアノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、アノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量が 150 cc/g 以上であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。さらに、このような親水性カーボン粒子を含有させて保水性を高めたアノード拡散層は、 60°C の水分吸着率が $40\sim 85\%$ である必要がある。第13図は、本実施形態のアノード拡散層の 60°C の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、本実施形態においても、アノード拡散層の水分吸着率が $40\sim 85\%$ の範囲内であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。

また、本実施形態におけるカソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理を施して水との接触角を 130° 以上とし、かつ、アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理を施して水との接触角を 90° 以下とすることが好ましい。このように構成することにより、カソードとアノードの保水性バランスを制御し、すなわち、アノード拡散層に水を含有させるのに加え、カソードにおける反応生成水をアノード側に向かわせて、カソードからの逆拡散水を有効に利用することで、より効率良くアノード触媒層における水の電気分解を促進し、上記カーボン腐食反応の抑制効果を向上させることができる。第14図は、カソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図であり、第15図は、アノード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図で

ある。これらの線図から明らかなように、カソード拡散層のカーボン基材の接触角が 130° 以上、また、アノード拡散層のカーボン基材の接触角が 90° 以下であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対し、カソード拡散層のカーボン基材の接触角が 130° 未満では、カソードにおいて反応生成水によるフラットティングを引き起こしてガス供給性の低下が生じ、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまう。一方、アノード拡散層のカーボン基材の接触角が 90° より大きいと、アノード拡散層に吸着された水分をアノード触媒層に向かわせることとなり、アノード触媒層においてフラットティングを引き起こしてガス供給性の低下が生じ、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい逆効果になってしまう。

また、本実施形態においても、前述の理由により、差圧測定法により測定されたカソードおよびアノードの差圧が $60 \sim 120\text{ mm a q}$ の範囲でなければならない。第16図は、カソード拡散層の差圧と電圧低下との層を示した図であり、第17図は、アノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。これらの線図から明らかなように、カソード拡散層およびアノード拡散層の差圧が $60 \sim 120\text{ mm a q}$ の範囲内であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。また、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧は互いに密接に関連しており、例えば、アノード拡散層での 60°C の水分吸着率が適切な範囲になっていても、カソード拡散層の差圧が適切な範囲でないと供給するガス拡散水量の調整がうまくいかない。

さらに、高分子電解質膜とカソード触媒層の密着性がよくないと、上記逆拡散水の供給が適切に行うことができず、また、高分子電解質膜とアノード触媒層の密着性が良好でないと、水の電気分解で生成したプロトンの供給を高分子電解質膜に適切に行えないため、本発明においては、この適切な密着性の度合いをサイクリックボルタンメトリ法による測定値で表した。

第10図は、密着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、密着率が 15% 以上であれば、電圧低下量が 30 mV 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。したがって、本発明においては、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝

導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることが必須である。

図面の簡単な説明

第1図は、第1、第2実施形態における電子導電物質と保水性物質との総量に対する保水性物質の含有率と電圧低下量との相関を示した線図である。

第2図は、第1、第2、第3実施形態におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下量との相関を示した線図である。

第3図は、第1、第2実施形態におけるアノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。

第4図は、第1、第2実施形態におけるアノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

第5図は、第1、第2実施形態における密着率と電圧低下との相関を示した線図である。

第6図は、第1、第2実施形態における貫通抵抗と1A/cm²時の電圧損失との相関を示した線図である。

第7図は、第1、第2実施形態におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図である。

第8図は、第3実施形態におけるアノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。

第9図は、第3実施形態におけるアノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

第10図は、第3、第4実施形態における密着率と電圧低下との相関を示した線図である。

第11図は、第4実施形態におけるカソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。

第12図は、第4実施形態におけるアノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下量との相関を示した線図である。

第13図は、第4実施形態におけるアノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧

低下との相関を示した線図である。

第14図は、第4実施形態におけるカソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下との相関を示した図である。

第15図は、第4実施形態におけるアノード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下との相関を示した図である。

第16図は、第4実施形態におけるカソード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

第17図は、第4実施形態におけるアノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

第18図は、燃料不足試験における電流密度の経時変化を示した線図である。

実施例

次に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体の実施例および比較例を用いて、本発明の効果を具体的に説明する。

A. 第1実施形態

まず、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、アノード拡散層に、カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5～20重量%含有する水分保持層を設けた形態について説明する。

1. 電極構造体の作製

<実施例1>

イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）35gと、カーボンブラックと白金の重量比を50：50とした白金担持カーボン粒子（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業社製）10gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5gとを混合し、カソード触媒ペーストとした。このカソード触媒ペーストをFEPシート上にPt量を0.3mg/cm²となるように塗布乾燥し、カソード電極シートとした。一方、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）36.8gと、カーボンブラックと触媒の重量比を46：54としたPt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt：Ru=1：1、田中貴金属工業社製）

10 gとを混合し、アノード触媒ペーストとした。このアノード触媒ペーストをFEPシート上に触媒量を 0.15 mg/cm^2 となるように塗布乾燥し、アノード電極シートとした。

また、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）25 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）4.5 gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5 gと、ZSM5（東ソー社製）0.5 gとを混合し、下地層ペーストA1とした。また、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）18 gとを混合し、下地層ペーストB1とした。次いで、あらかじめ撥水処理したカーボンペーパー（商品名：TGP060、東レ社製）上に、下地層ペーストB1を 2.3 mg/cm^2 塗布した後、下地層ペーストA1を 0.3 mg/cm^2 塗布・乾燥し、アノード拡散層とした。一方、上記とは別に、アノードと同じカーボンペーパー上に、下地層ペーストB1のみを 2.3 mg/cm^2 塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

次に、前記のアノードおよびカソードの電極シートを、デカル法（一体化圧力 40 kg/cm^2 ）により電解膜に転写し、膜-電極複合体CCMを作製し、このCCMを挟み込むように、上記のアノードおよびカソード拡散層をそれぞれ積層し、実施例1の電極構造体MEAを形成した。

<実施例2>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA2を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例2の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA2は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）25 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）4.0 gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5 gと、ZSM5（東ソー社製）1 gとを混合して作製した。

<実施例3>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA3を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例3の電極構造体MEAを形成した。なお、下地

層ペーストA3は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)4.75gと、結晶性炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工社製)2.5gと、ZSM5(東ソー製)0.25gとを混合して作製した。

<実施例4>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA4を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例4の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA4は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)4.5gと、ZSM5(東ソー社製)0.5gとを混合して作製した。

<実施例5>

実施例1におけるアノード拡散層に代えて、あらかじめ撥水処理したカーボンペーパー(商品名:TGP060、東レ社製)上に、下地層ペーストB2を2.3mg/cm²塗布・乾燥させたアノード拡散層を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例5の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストB2は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)12gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)16.2gと、ZSM5(東ソー社製)1.8gとを混合して作製した。

<比較例1>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA5を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例1の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA5は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)3.75gと、結晶性炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工社製)2.5gと、ZSM5(東ソー社製)1.25gとを混合して作製した。

<比較例2>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA6を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例2の電極構造体MEAを形成した。なお、下地

層ペーストA6は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)30gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)4.5gと、ZSM5(東ソー社製)0.5gとを混合して作製した。

<比較例3>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA7を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例3の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA7は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)35gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)4.5gと、ZSM5(東ソー社製)0.5gとを混合して作製した。

<比較例4>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA8を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例4の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA8は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)5gと、結晶性炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工社製)2.5gとを混合して作製した。

<比較例5>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA9を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例5の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA9は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE20192、DuPont社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製)4.5gと、結晶性炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工社製)1.5gと、ZSM5(東ソー社製)0.5gとを混合して作製した。

<比較例6>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA10を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例6の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA10は、イオン導伝性ポリマー(商品名:Nafion SE201

92、Dupont社製) 25gと、カーボンブラック粉末(商品名:バルカンXC75、Cabot社製) 4.5gと、結晶性炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工社製) 3.5gと、ZSM5(東ソー社製) 0.5gとを混合して作製した。

<比較例7>

実施例1において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカル法の一体化圧力を 30 kg/cm^2 とした以外は、実施例1と同様に、比較例7の電極構造体MEAを形成した。

<比較例8>

実施例1において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカル法の一体化圧力を 10 kg/cm^2 とした以外は、実施例1と同様に、比較例8の電極構造体MEAを形成した。

2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各実施例および比較例の電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、セル温度: 80°C 、加湿量: アノード45RH%、カソード85RH%、 0.5 A/cm^2 における利用率: アノード100%、カソード60%の条件下で、印加する電流密度を第18図に示すように $0\sim 1\text{ A/cm}^2$ の間で経時変化させ、この変化を500回繰り返すことによって、燃料不足試験を行った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を第1表に示した。

第1表

	保水性物質 含有率 (wt%)	アノード拡散層 水分吸着率 (wt%)	差圧 (mmHg)	密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)	Δ電圧 (mV)
実施例1	10	65	90	20	3.2	12
実施例2	20	75	115	22	3.8	27.6
実施例3	5	46	62	18	2.8	25
実施例4	10	62	75	19	4.4	21
実施例5	10	62	78	21	4.8	22
比較例1	25	83	82	23	4.4	52
比較例2	10	90.8	70	21	4.6	36
比較例3	10	93.9	63	20	4.8	43
比較例4	0	35	30	18	2.6	65
比較例5	10	72	50	16	3.8	62
比較例6	10	76	125	18	4.2	37.3
比較例7	10	65	93	12	3.4	42
比較例8	10	65	88	8	4.6	58

3. 評価

保水性物質含有率、アノード拡散層水分吸着率、差圧および密着率を規定の範囲内とした実施例1～5の電極構造体は、貫通抵抗が $5\text{ m}\Omega$ 以下であり、かつ燃料不足試験においても電圧差が 30 mV 以下と、性能低下が僅かであることが示された。これに対し、保水性物質含有率が大きすぎる比較例1、アノード拡散層水分吸着率が大きすぎる比較例2および3、保水性物質含有率、アノード拡散層水分吸着率および差圧が小さすぎる比較例4、差圧が小さすぎる比較例5、差圧が大きすぎる比較例6、および、密着率が小さすぎる比較例7および8の電極構造体は、貫通抵抗が $5\text{ m}\Omega$ 以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が 30 mV を超えており、性能低下が激しいことが示された。

B. 第2実施形態

次に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、アノード拡散層に、 60°C の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が 150 cc/g 以上であるカーボン粒子を含有させた形態について説明する。

1. 電極構造体の作製

<実施例6>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA11を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例6の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA11は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製） 25 g と、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製） 5 g と、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製） 2.5 g とを混合して作製した。

<実施例7>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA12を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例7の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA12は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製） 25 g と、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製） 5 g とを混合して作製した。

<実施例8>

実施例1におけるアノード拡散層に代えて、あらかじめ撥水処理したカーボンペーパー（商品名：TGP060、東レ社製）上に、下地層ペーストA13を2.3 mg/cm²塗布・乾燥させたアノード拡散層を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例8の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA13は、テフロン（登録商標）ディスパージョン（商品名：L170J、旭硝子社製）12gに、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）18gを混合して作製した。

<比較例9>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA14を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例9の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA14は、イオン導伝性ポリマー（商品名：NafionSE20192、DuPont社製）25gと、カーボンブラック粉末（商品名：AB-5、Cabot社製）5gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5gとを混合して作製した。

<比較例10>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA15を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例10の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA15は、イオン導伝性ポリマー（商品名：NafionSE20192、DuPont社製）25gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、デンカ社製）5gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5gとを混合して作製した。

<比較例11>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA16を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例11の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA16は、イオン導伝性ポリマー（商品名：NafionSE20192、DuPont社製）18gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）3.5gとを混合して作製した。

<比較例12>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA17を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例12の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA17は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）25gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）3.5gとを混合して作製した。

<比較例13>

実施例1における下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA18を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例13の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA18は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）30gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）1gとを混合して作製した。

<比較例14>

実施例6において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカール法の一体化圧力を 30 kg/cm^2 とした以外は、実施例6と同様に、比較例14の電極構造体MEAを形成した。

<比較例15>

実施例6において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカール法の一体化圧力を 10 kg/cm^2 とした以外は、実施例6と同様に、比較例15の電極構造体MEAを形成した。

2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各実施例および比較例の電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、上記第1実施形態と同様の条件で、燃料不足試験を行った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を第2表に示した。

第2表

	カーボン粒子 水分吸着量 (cc/g)	アノード拡散層 水分吸着率 (wt %)	差圧 (mm a q)	密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)	Δ電圧 (mV)
実施例6	360	52	62	20	3.2	26
実施例7	360	82	115	29	4.4	27.5
実施例8	360	65	78	21	4.8	24
比較例9	130	40	82	23	4.4	32
比較例10	80	21	70	19	4.2	65
比較例11	360	120	65	22	3.2	55
比較例12	360	78	43.8	21	3.1	62
比較例13	360	55	140	20	4.8	48
比較例14	360	65	93	12	3.4	35.8
比較例15	360	65	88	8	4.6	58

3. 評価

カーボン粒子水分吸着量、アノード拡散層水分吸着率、差圧および密着率を規定の範囲内とした実施例6～8の電極構造体は、貫通抵抗が5 mΩ以下であり、かつ燃料不足試験においても電圧差が30 mV以下と、性能低下が僅かであることが示された。これに対し、カーボン粒子水分吸着量が多すぎる比較例9、カーボン粒子水分吸着量が少なすぎ、アノード拡散層水分吸着率が小さすぎる比較例10、アノード拡散層水分吸着率が多すぎる比較例11、差圧が小さすぎる比較例12、差圧が大きすぎる比較例13、および、密着率が小さすぎる比較例14および15の電極構造体は、貫通抵抗が5 mΩ以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が30 mVを超えており、性能低下が激しいことが示された。

C. 第3実施形態

1. 電極構造体の作製

<実施例9>

イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）35 gと、カーボンブラックと白金の重量比を50：50とした白金担持カーボン粒子（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業社製）10 gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5 gとを混合し、カソード触媒ペーストとした。このカソード触媒ペーストをFEPシート上にPt量を0.3 mg/cm²となるように塗布乾燥し、カソード電極シートとした。また、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）36.

8 gと、カーボンブラックと触媒の重量比を46 : 54としたPt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt : Ru = 1 : 1、田中貴金属工業社製）10 gとを混合し、アノード触媒ペーストとした。このアノード触媒ペーストをFEPシート上に触媒量を0.15 mg/cm²となるように塗布乾燥し、アノード電極シートとした。

一方、カーボンペーパー（商品名：TGP060、東レ社製）を耐圧容器にて95℃の熱水中に100時間浸漬し、水との接触角が75°となるように親水化処理を行った。

また、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）25 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5 gとを混合し、下地層ペーストC1とした。また、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）18 gとを混合し、下地層ペーストD1とした。次いで、上記のように親水化処理したカーボンペーパー上に、下地層ペーストC1を1.0 mg/cm²塗布・乾燥し、アノード拡散層とした。一方、上記とは別に、アノードと同じカーボンペーパー上に、下地層ペーストD1を2.3 mg/cm²塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

次に、前記のアノードおよびカソードの電極シートを、デカール法（一体化圧力40 kg/cm²）により電解膜に転写し、膜-電極複合体CCMを作製し、このCCMを挟み込むように、上記のアノードおよびカソード拡散層をそれぞれ積層し、実施例9の電極構造体MEAを形成した。

<実施例10>

実施例9における下地層ペーストC1の、塗布量を0.6 mg/cm²とした以外は、実施例9と同様に、実施例10の電極構造体MEAを形成した。

<実施例11>

実施例9における下地層ペーストC1に代えて、下地層ペーストC2を使用した以外は、実施例9と同様に、実施例11の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC2は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェン

ブラック、C a b o t社製) 18 gとを混合して作製した。

<実施例12>

実施例9における下地層ペーストC1に代えて、下地層ペーストC3を使用した以外は、実施例9と同様に、実施例12の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC3は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)18gと、カーボンブラック粉末(商品名:ケッチェンブラック、C a b o t社製)12gとを混合して作製した。

<比較例16>

実施例9におけるカーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 100° とした以外は、実施例9と同様に、比較例16の電極構造体MEAを形成した。

<比較例17>

実施例9におけるカーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 120° とした以外は、実施例9と同様に、比較例17の電極構造体MEAを形成した。

<比較例18>

実施例9におけるカーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 140° とした以外は、実施例9と同様に、比較例18の電極構造体MEAを形成した。

<比較例19>

実施例9におけるアノード拡散層形成工程において、下地層ペーストC1に代えて下地層ペーストC4を使用し、塗布量を $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施例9と同様に、比較例19の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC4は、イオン導伝性ポリマー(商品名:N a f i o n S E 2 0 1 9 2、D u p o n t社製)25gと、カーボンブラック粉末(商品名:A B - 5、C a b o t社製)5gとを混合して作製した。

<比較例20>

実施例9におけるアノード拡散層形成工程において、下地層ペーストC1に代えて下地層ペーストC5を使用し、塗布量を $2.3\text{mg}/\text{cm}^2$ とした以外は、実施

例9と同様に、比較例20の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC5は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）25gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）5gとを混合して作製した。

<比較例21>

実施例9におけるアノード拡散層形成工程において、下地層ペーストC1に代えて下地層ペーストC6を使用し、塗布量を 1.8 mg/cm^2 とした以外は、実施例9と同様に、比較例21の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC6は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）40gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gとを混合して作製した。

<比較例22>

実施例9におけるアノード拡散層形成工程において、下地層ペーストC1に代えて下地層ペーストC7を使用し、塗布量を 0.8 mg/cm^2 とした以外は、実施例9と同様に、比較例22の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC7は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）15gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gとを混合して作製した。

<比較例23>

実施例9におけるアノード拡散層形成工程において、下地層ペーストC1に代えて下地層ペーストC8を使用し、塗布量を 1.2 mg/cm^2 とした以外は、実施例9と同様に、比較例23の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC8は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、Dupont社製）35gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）5gとを混合して作製した。

<比較例24>

実施例9における下地層ペーストC1に代えて、下地層ペーストC9を使用した以外は、実施例9と同様に、比較例24の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストC9は、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE2019

2、Dupont社製) 20gと、カーボンブラック粉末(商品名: ケッチェンブラック、Cabot社製) 5gとを混合して作製した。

<比較例25>

実施例9において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカル法の一体化圧力を 30 kg/cm^2 とした以外は、実施例9と同様に、比較例25の電極構造体MEAを形成した。

<比較例26>

実施例9において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカル法の一体化圧力を 10 kg/cm^2 とした以外は、実施例9と同様に、比較例26の電極構造体MEAを形成した。

2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各実施例および比較例の電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、上記第1実施形態と同様の条件で、燃料不足試験を行った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を第3表に示した。

第3表

	カーボン 基材接触角 (°)	カーボン粒子 水分吸着量 (cc/g)	アノード拡散層 水分吸着率 (wt %)	差圧 (mm a q)	密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)	Δ電圧 (mV)
実施例9	75	360	78.5	106	20	4.2	26
実施例10	75	360	51.3	65.5	19	4.4	24
実施例11	75	360	65	78	21	4.8	24
実施例12	75	360	55	87	20	4.4	26
比較例16	100	360	85	82	23	4.4	32
比較例17	120	360	85	70	19	4.8	55
比較例18	140	360	85	65	22	4.6	65
比較例19	75	130	62	70	21	4.6	32
比較例20	75	80	47	62	20	4.8	65
比較例21	75	360	98	103	18	4.4	36
比較例22	75	360	35	62	21	4.2	42
比較例23	75	360	82	130	19	4.0	32
比較例24	75	360	78	45	20	3.8	48
比較例25	75	360	65	93	12	4.5	35.8
比較例26	75	360	65	88	8	4.6	58

3. 評価

カーボン基材接触角、カーボン粒子水分吸着量、アノード拡散層水分吸着率、差圧および密着率を規定の範囲内とした実施例9～12の電極構造体は、貫通抵抗が 5 mΩ 以下であり、かつ燃料不足試験においても電圧差が 30 mV 以下と、性能低

下が僅かであることが示された。これに対し、カーボン基材接触角が大きすぎる比較例 16～18、カーボン粒子水分吸着量が少なすぎる比較例 19 および 20、アノード拡散層水分吸着率が大きすぎる比較例 21、アノード拡散層水分吸着率が小さすぎる比較例 22、差圧が大きすぎる比較例 23、差圧が小さすぎる比較例 24、および、密着率が小さすぎる比較例 25 および 26 の電極構造体は、貫通抵抗が 5 mΩ 以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が 30 mV を超えており、性能低下が激しいことが示された。

D. 第 4 実施形態

1. 電極構造体の作製

<実施例 13>

イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont 社製）35 g と、カーボンブラックと白金の重量比を 50 : 50 とした白金担持カーボン粒子（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業社製）10 g と、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5 g とを混合し、カソード触媒ペーストとした。このカソード触媒ペーストを FEP シート上に Pt 量を 0.3 mg/cm² となるように塗布乾燥し、カソード電極シートとした。また、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont 社製）36.8 g と、カーボンブラックと触媒の重量比を 46 : 54 とした Pt-Ru 担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt : Ru = 1 : 1、田中貴金属工業社製）10 g とを混合し、アノード触媒ペーストとした。このアノード触媒ペーストを FEP シート上に触媒量を 0.15 mg/cm² となるように塗布乾燥し、アノード電極シートとした。

また、カーボンペーパー（商品名：TGPO60、東レ社製）を耐圧容器にて 95℃ の熱水中に浸漬して、水との接触角がそれぞれ 140° および 75° となるように親水化処理し、カソード拡散層およびアノード拡散層用のカーボンペーパーを作製した。

一方、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12 g と、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot 社製）18 g とを混合し、下地層ペースト E1 とした。また、エチレング

リコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B - 5、C a b o t 社製）18 gとを混合し、下地層ペーストF 1とした。次いで、上記のように接触角を調整されたアノード拡散層用カーボンペーパー上に、下地層ペーストE 1を2.3 mg/cm²塗布・乾燥し、アノード拡散層とした。一方、上記のように接触角を調整されたカソード拡散層用カーボンペーパー上に、下地層ペーストF 1を2.3 mg/cm²塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

次に、前記のアノードおよびカソードの電極シートを、デカル法（一体化圧力40 kg/cm²）により電解膜に転写し、膜-電極複合体CCMを作製し、このCCMを挟み込むように、上記のアノードおよびカソード拡散層をそれぞれ積層し、実施例13の電極構造体MEAを形成した。

<実施例14>

実施例13における下地層ペーストF 1に代えて、下地層ペーストF 2を使用した以外は、実施例13と同様に、実施例14の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストF 2は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC 7 5、C a b o t 社製）18 gとを混合して作製した。

<実施例15>

実施例13における下地層ペーストE 1およびF 1に代えて、下地層ペーストE 2およびF 3を使用した以外は、実施例13と同様に、実施例15の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストE 2は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）9 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）21 gとを混合し、また、下地層ペーストF 3は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）9 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B - 5、C a b o t 社製）21 gとを混合して作製した。

<実施例16>

実施例13における下地層ペーストE 1およびF 1に代えて、下地層ペーストE 3およびF 4を使用した以外は、実施例13と同様に、実施例16の電極構造体M

E Aを形成した。なお、下地層ペーストE 3は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）2 1 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t社製）9 gとを混合し、また、下地層ペーストF 4は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）2 1 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B ー 5、C a b o t社製）9 gとを混合して作製した。

<比較例 2 7>

実施例 1 3における下地層ペーストF 1に代えて、下地層ペーストF 5を使用した以外は、実施例 1 3と同様に、比較例 2 7の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストF 5は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）1 2 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t社製）1 8 gとを混合して作製した。

<比較例 2 8>

実施例 1 3における下地層ペーストF 1に代えて、下地層ペーストF 6を使用した以外は、実施例 1 3と同様に、比較例 2 8の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストF 6は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）1 2 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック 6 0 0 J D、C a b o t社製）1 8 gとを混合して作製した。

<比較例 2 9>

実施例 1 3における下地層ペーストE 1に代えて、下地層ペーストE 4を使用した以外は、実施例 1 3と同様に、比較例 2 9の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストE 4は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）1 2 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B ー 5、C a b o t社製）1 8 gとを混合して作製した。

<比較例 3 0>

実施例 1 3における下地層ペーストE 1に代えて、下地層ペーストE 5を使用した以外は、実施例 1 3と同様に、比較例 3 0の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストE 5は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）1 2 gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカ

ンXC75、Cabot社製) 18gとを混合して作製した。

<比較例31>

実施例13における下地層ペーストE1に代えて、下地層ペーストE6を使用した以外は、実施例13と同様に、比較例31の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストE6は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)24gと、カーボンブラック粉末(商品名:ケッチェンブラック、Cabot社製)6gとを混合して作製した。

<比較例32>

実施例13における下地層ペーストE1に代えて、下地層ペーストE7を使用した以外は、実施例13と同様に、比較例32の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストE7は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)6gと、カーボンブラック粉末(商品名:ケッチェンブラック、Cabot社製)24gとを混合して作製した。

<比較例33>

実施例13における下地層ペーストF1に代えて、下地層ペーストF7を使用した以外は、実施例13と同様に、比較例33の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストF7は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)24gと、カーボンブラック粉末(商品名:AB-5、Cabot社製)6gとを混合して作製した。

<比較例34>

実施例13における下地層ペーストF1に代えて、下地層ペーストF8を使用した以外は、実施例13と同様に、比較例34の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストF8は、エチレングリコールに、テフロン(登録商標)粉末(商品名:L170J、旭硝子社製)6gと、カーボンブラック粉末(商品名:AB-5、Cabot社製)24gとを混合して作製した。

<比較例35>

実施例13において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカール法の一体化圧力を30kg/cm²とした以外は、実施例13と同様に、比較例35の電極構造体MEAを形成した。

＜比較例 3 6＞

実施例 1 3 において、膜－電極複合体 C C M の作製におけるデカル法の一酸化圧力を 10 kg/cm^2 とした以外は、実施例 1 3 と同様に、比較例 3 6 の電極構造体 M E A を形成した。

2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各実施例および比較例の電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、上記第 1 実施形態と同様の条件で、燃料不足試験を行った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を第 4 表に示した。

第 4 表

	カーボン粒子 水分吸着量 (cc/g)		アノード 拡散層 水分吸着率 (wt %)	差圧 (mm a q)		密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)		Δ電圧 (mV)
	アノード	カソード		アノード	カソード		アノード	カソード	
実施例 1 3	3 6 0	1 3 0	6 5	8 5	8 3	2 0	2. 2	3. 2	2 8
実施例 1 4	3 6 0	8 0	6 5	8 5	8 3	2 1	2. 2	2. 8	2 4
実施例 1 5	3 6 0	1 3 0	8 2. 4	6 2	6 2	1 9	1. 8	2. 6	2 8
実施例 1 6	3 6 0	1 3 0	5 0. 4	1 0 0	1 0 5	2 0	2. 6	3. 4	2 5
比較例 2 7	3 6 0	3 6 0	8 2. 4	8 5	8 3	2 1	2. 2	3. 2	4 4. 7
比較例 2 8	3 6 0	5 2 0	8 2. 4	8 5	8 3	2 2	2. 2	2. 4	5 5
比較例 2 9	1 3 0	1 3 0	3 7. 6	8 3	8 3	2 0	2. 6	3. 2	3 2. 3
比較例 3 0	8 0	1 3 0	2 0	8 3	8 3	1 9	2. 8	3. 2	6 5
比較例 3 1	3 6 0	1 3 0	3 2. 2	1 2 8	8 3	1 9	3. 6	3. 2	3 2
比較例 3 2	3 6 0	1 3 0	9 5	4 2	8 3	2 1	1. 8	3. 2	5 8
比較例 3 3	3 6 0	1 3 0	8 2. 4	8 5	1 3 2	2 0	2. 2	4. 8	3 3. 4
比較例 3 4	3 6 0	1 3 0	8 2. 4	8 5	4 5	2 0	2. 2	2. 6	6 2
比較例 3 5	3 6 0	1 3 0	8 2. 4	8 5	8 3	1 2. 5	2. 2	3. 2	3 4
比較例 3 6	3 6 0	1 3 0	8 2. 4	8 5	8 3	7. 3	2. 2	3. 2	5 8

3. 評価

アノード拡散層およびカソード拡散層のカーボン粒子水分吸着量、アノード拡散層水分吸着率、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧、および密着率を規定の範囲内とした実施例 1 3 ～ 1 6 の電極構造体は、貫通抵抗が $5 \text{ m}\Omega$ 以下であり、かつ燃料不足試験においても電圧差が 30 mV 以下と、性能低下が僅かであることが示された。これに対し、カソード拡散層のカーボン粒子水分吸着量が多すぎる比較例 2 7 および 2 8、アノード拡散層のカーボン粒子水分吸着量が少なすぎ、かつアノード拡散層水分吸着率が小さすぎる比較例 2 9 および 3 0、アノード拡散層水分吸着率が小さすぎかつアノード拡散層の差圧が大きすぎる比較例 3 1、アノード拡散層水分吸着率が大きすぎかつアノード拡散層の差圧が小さすぎる比較例 3 2、

カソード拡散層の差圧が大きすぎる比較例 3 3、カソード拡散層の差圧が小さすぎる比較例 3 4、および、密着率が小さすぎる比較例 3 5 および 3 6 の電極構造体は、貫通抵抗が $5\text{ m}\Omega$ 以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が 30 mV を超えており、性能低下が激しいことが示された。

4. カーボン基材の接触角の検討

アノード拡散層およびカソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角について検討を行うため、下記のように、それぞれ水との接触角が異なるカーボン基材を用いた以外は実施例 1 3 と同様にして試料 1 ～ 4 の電極構造体を作製し、上記と同様の燃料不足試験を行った。その結果は第 5 表に示した。

<試料 1>

実施例 1 3 におけるアノード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 100° とした以外は、実施例 1 3 と同様に、試料 1 の電極構造体MEAを形成した。

<試料 2>

実施例 1 3 におけるアノード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 130° とした以外は、実施例 1 3 と同様に、試料 2 の電極構造体MEAを形成した。

<試料 3>

実施例 1 3 におけるカソード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 100° とした以外は、実施例 1 3 と同様に、試料 3 の電極構造体MEAを形成した。

<試料 4>

実施例 1 3 におけるカソード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を 75° とした以外は、実施例 1 3 と同様に、試料 4 の電極構造体MEAを形成した。

第5表

	カーボン粒子 水分吸収量 (cc/g)		アノード 拡散層 水分吸着率 (wt%)	差圧 (mm a q)		密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)		Δ電圧 (mV)
	アノード	カソード		アノード	カソード		アノード	カソード	
実施例13	75	140	65	85	83	20	2.2	3.2	28
試料1	100	140	82.4	85	83	20	2.2	3.2	36
試料2	130	140	82.4	85	83	19	2.2	3.2	58
試料3	75	100	82.4	85	83	19	2.2	3.2	36.3
試料4	75	75	82.4	85	83	21	2.2	3.2	54

第5表から明らかなように、アノード拡散層のカーボン基材の接触角を本発明の規定より大きくして撥水化した試料1および2では、アノード拡散層に保持すべき水分がアノード触媒層に向けられて、アノード触媒層におけるフラットィングを引き起こしたため、また、カソード拡散層のカーボン基材の接触角を本発明の規定より小さくして親水化した試料3および4では、カソード触媒層で生成された水分がカソード中に保持されて、カソード触媒層におけるフラットィングを引き起こしたため、貫通抵抗は5 mΩ以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が30 mVを超えてしまい、好ましい形態ではないことが示された。

以上説明したように、本発明によれば、カソードからアノードへの逆拡散水量を増加させ、また、アノード触媒層に水保持性を持たせるのではなく、アノード拡散層に高い水保持性を持たせ、そして、燃料不足の際には、アノード拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されるため、燃料不足状況においても性能劣化を抑制することができる。

請 求 の 範 囲

1. 高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記アノード拡散層は、カーボン基材上に水保持性を高める保水性物質を電子導電物質と保水性物質との総量に対して5～20重量%含有する水分保持層を設け、または、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子を含有し、

アノード拡散層の60℃の水分吸着率が40～85%であり、

差圧測定法により測定された差圧は60mmHg以上120mmHg以下であり、

サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

2. 前記アノード拡散層は、カーボン基材と、その上に構成されるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層と、さらにその上に構成されるカーボン粒子、高分子電解質、造孔剤および保水性物質からなる層により構成されることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

3. 前記アノード拡散層は、カーボン基材と、その上に構成されるカーボン粒子、フッ素樹脂および保水性物質からなる層により構成されることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

4. 高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記アノード拡散層は、親水化処理を施して水との接触角を90°以下としたカーボン基材上に、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以

上であるカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる層を有し、

アノード拡散層の60℃の水分吸着率が40～85%であり、

貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下であり、

差圧測定法により測定された差圧は60mm a q以上120mm a q以下であり、

サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

5. 高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記触媒層は、少なくとも触媒、触媒を担持するカーボン粒子および高分子電解質からなり、さらにカソード触媒層には造孔材が含有されており、

前記拡散層は、カーボン基材上に、カーボン粒子とフッ素樹脂からなる層を有し、アノード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g以上であり、カソード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g未満であり、

前記アノード拡散層は、60℃の水分吸着率が40～85%であり、

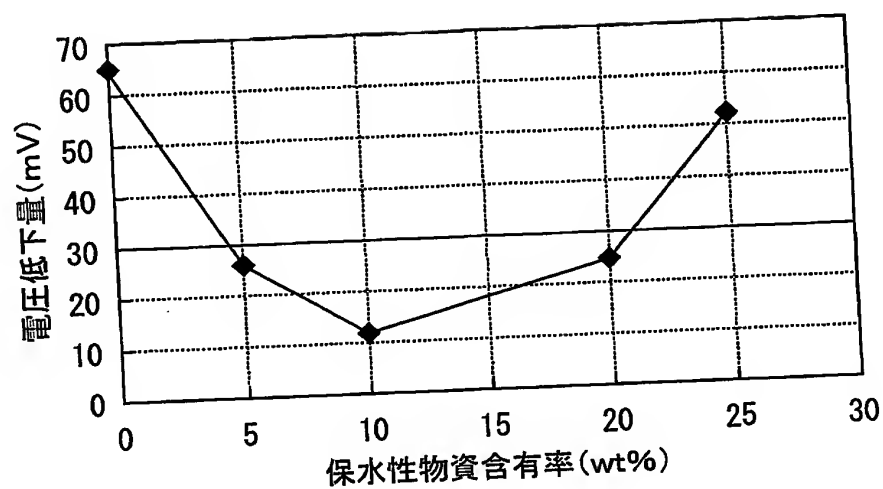
前記アノード拡散層および前記カソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧は60mm a q以上120mm a q以下であり、かつ貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下であり、

サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

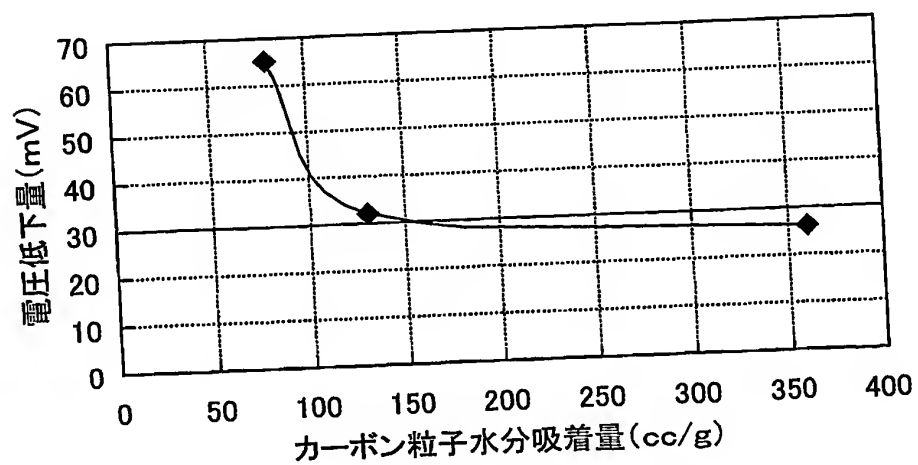
6. 前記アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理が施されて水との接触角が90°以下であり、前記カソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理が施され

て水との接触角が 130° 以上であることを特徴とする請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

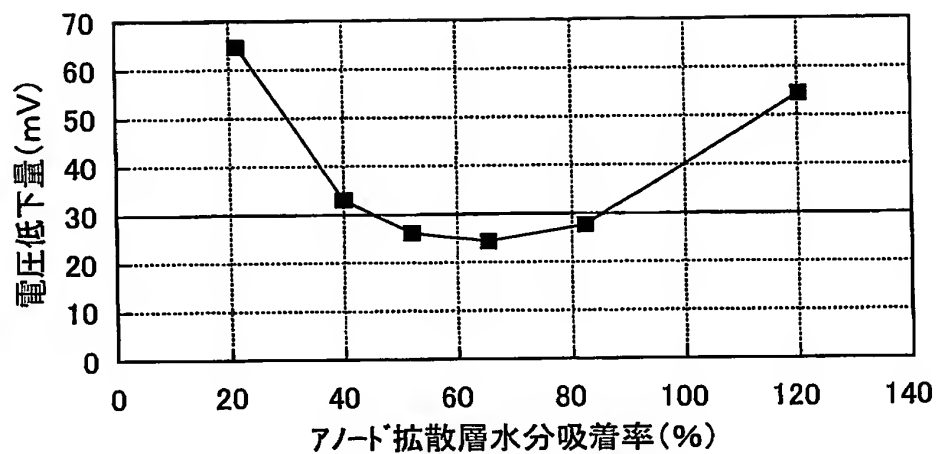
第1図



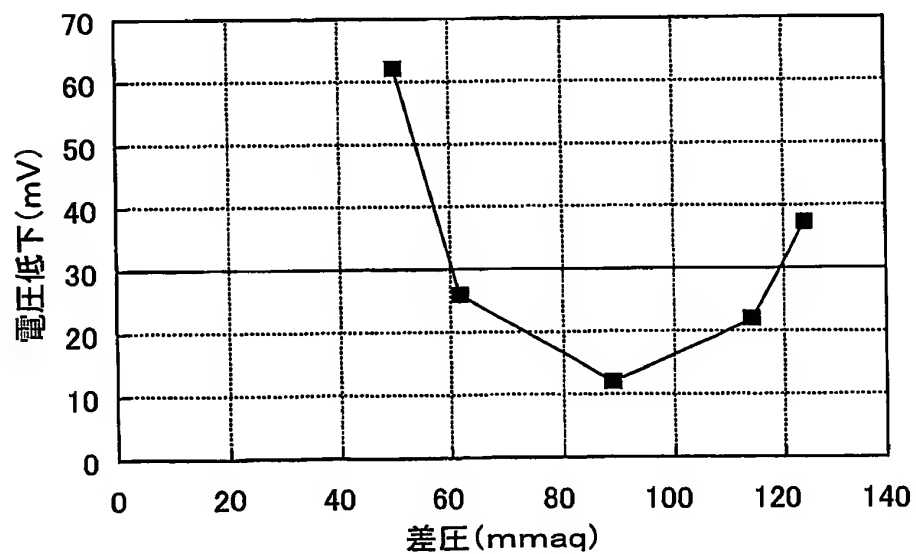
第2図



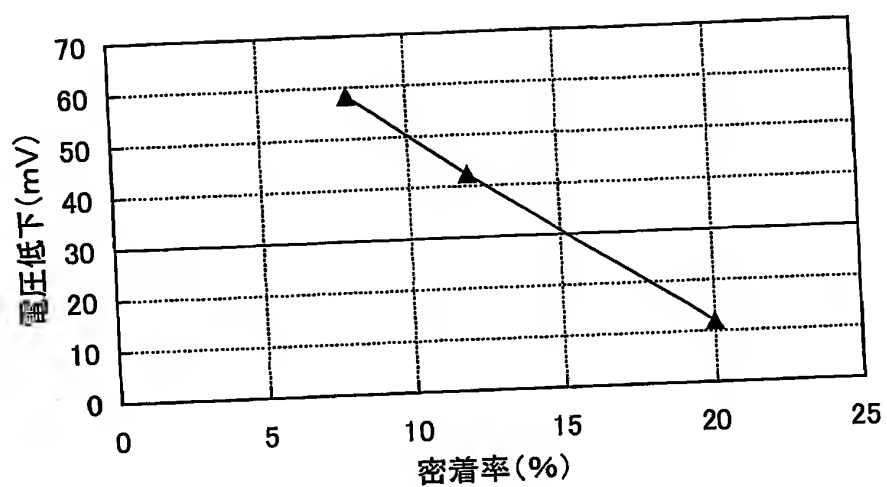
第3図



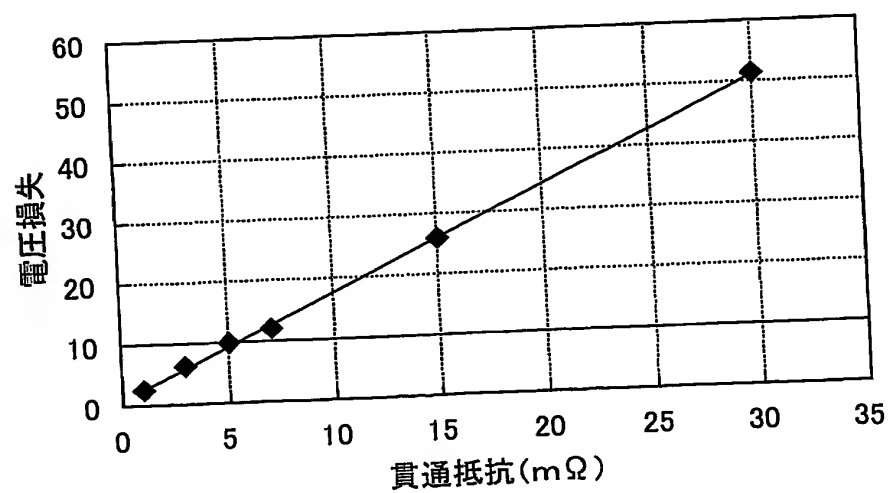
第4図



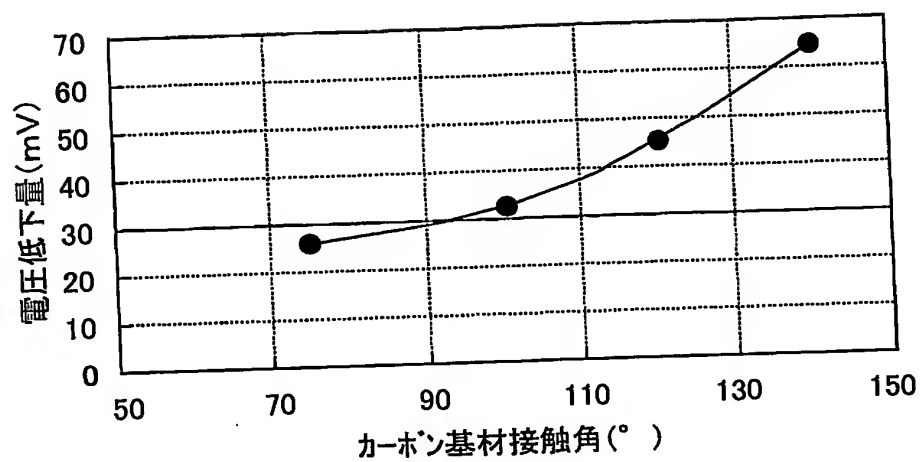
第5図



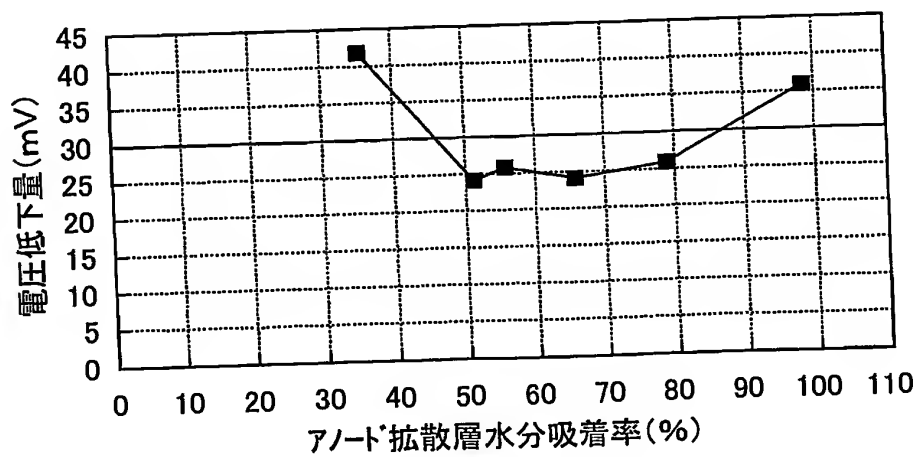
第6図



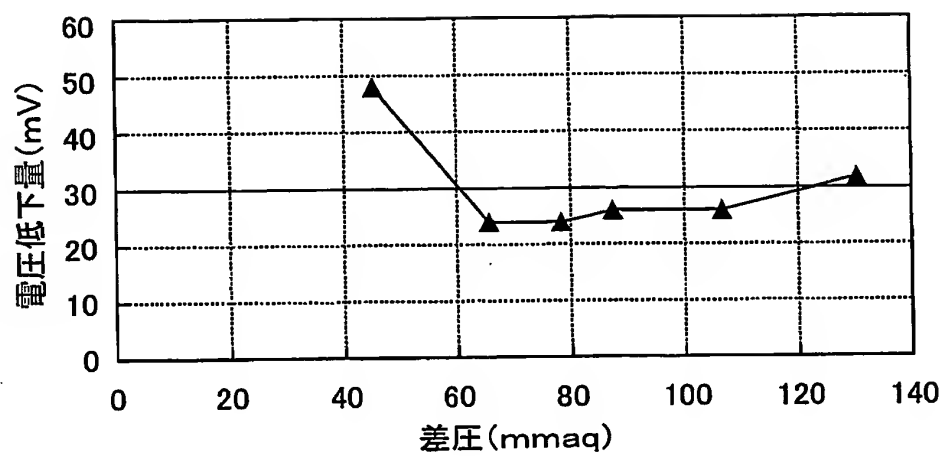
第7図



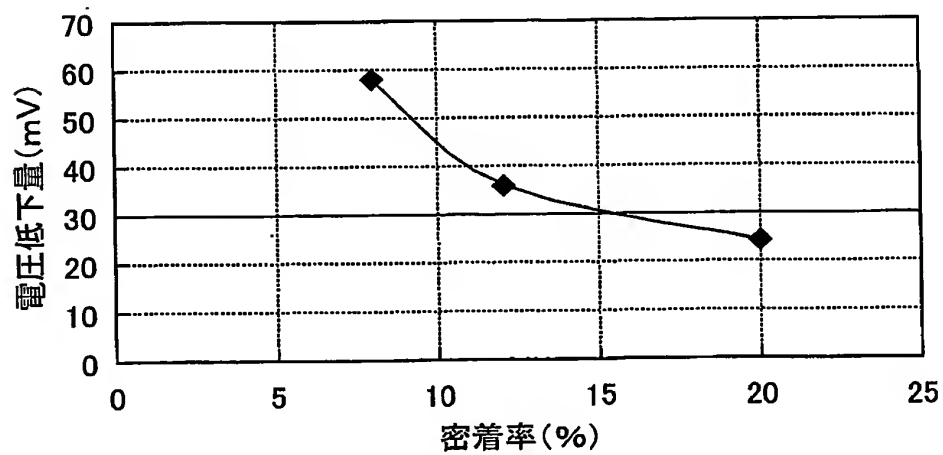
第8図



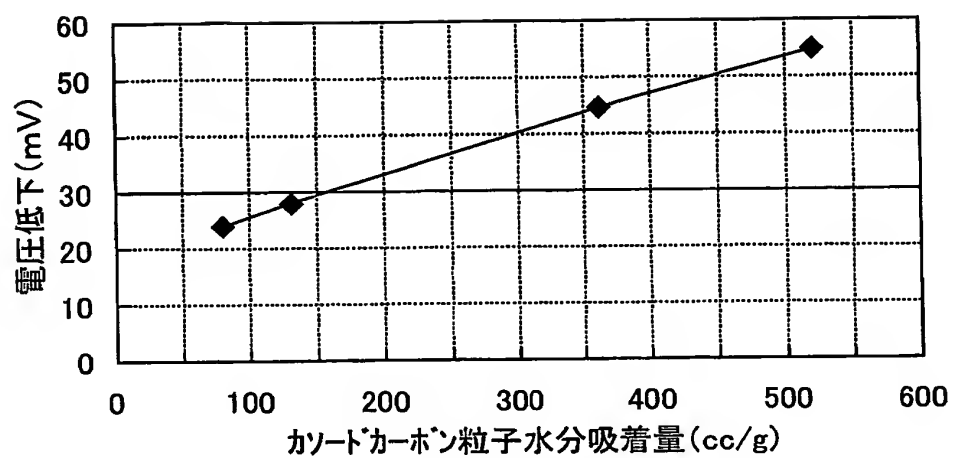
第 9 図



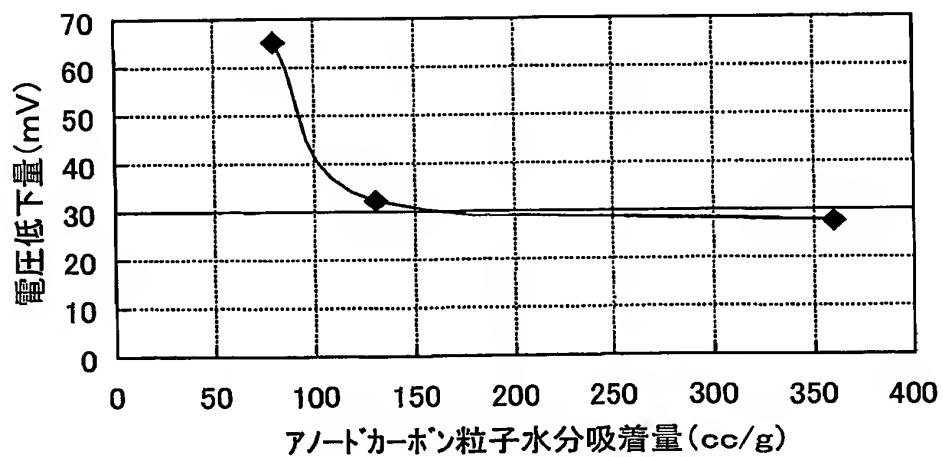
第 10 図



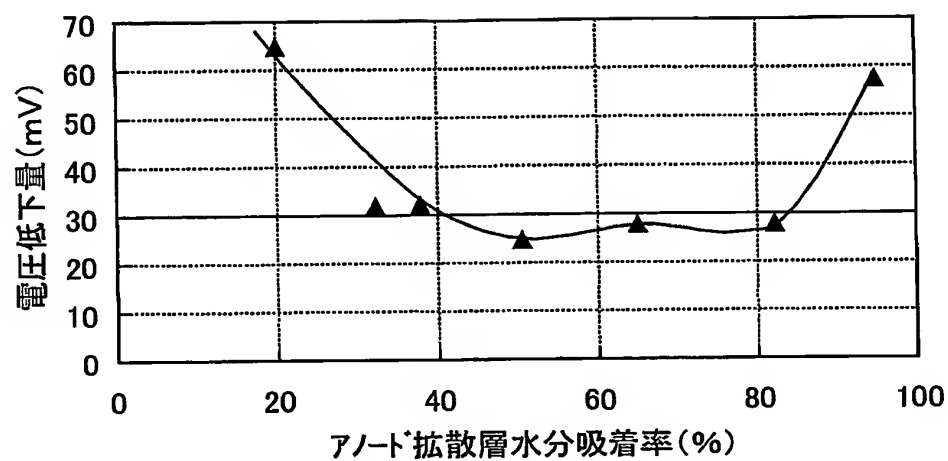
第 1 1 図



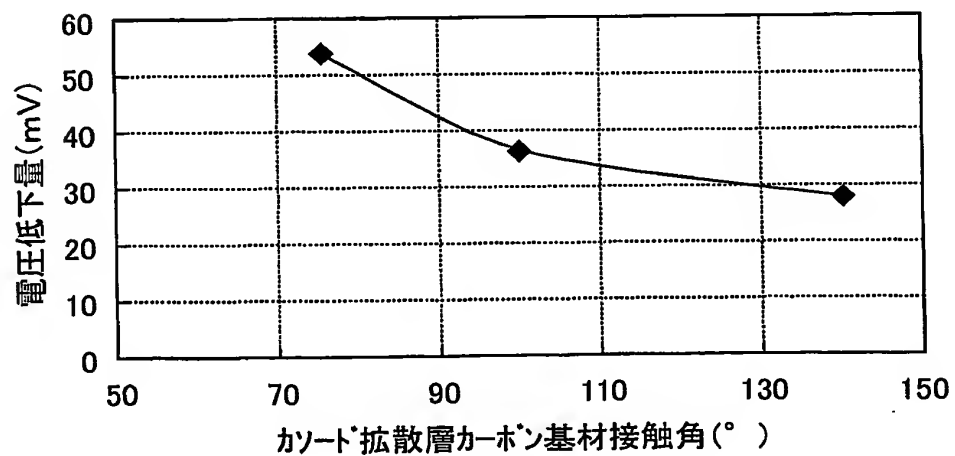
第 1 2 図



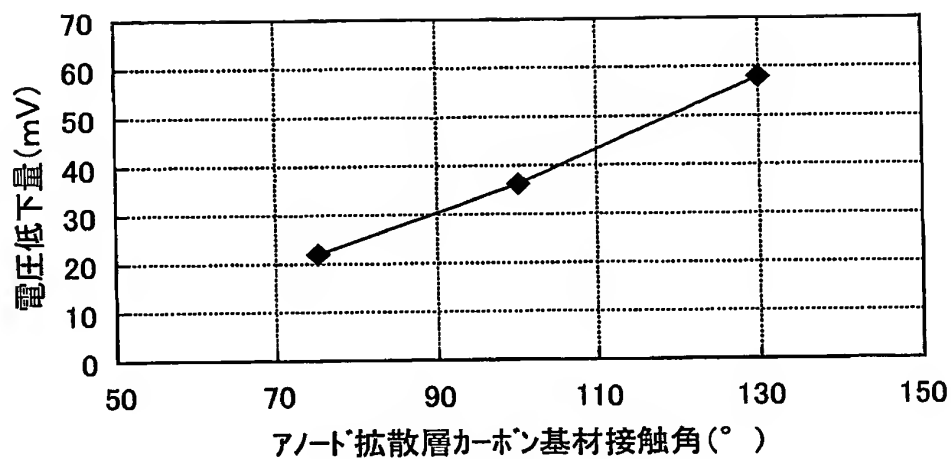
第 1 3 図



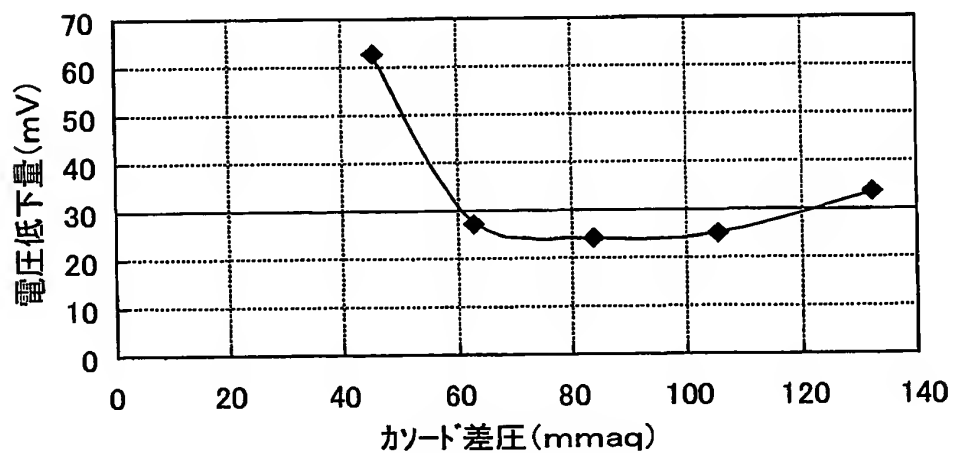
第 1 4 図



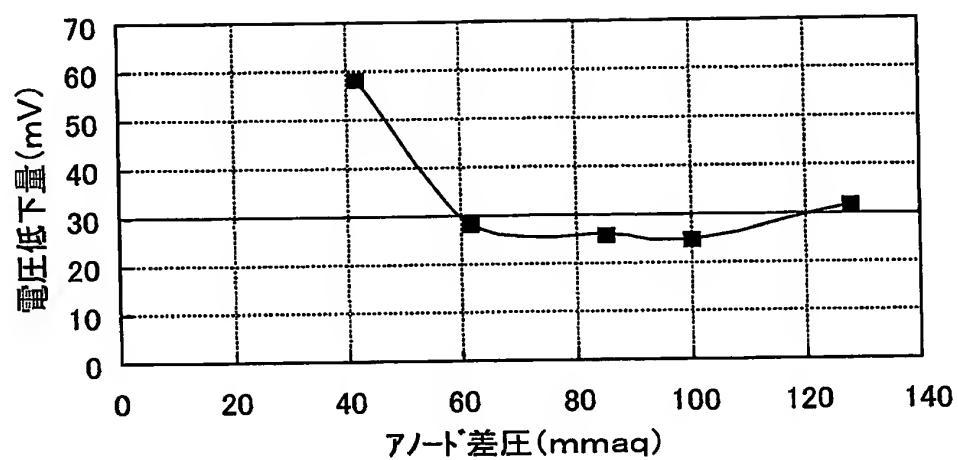
第 1 5 図



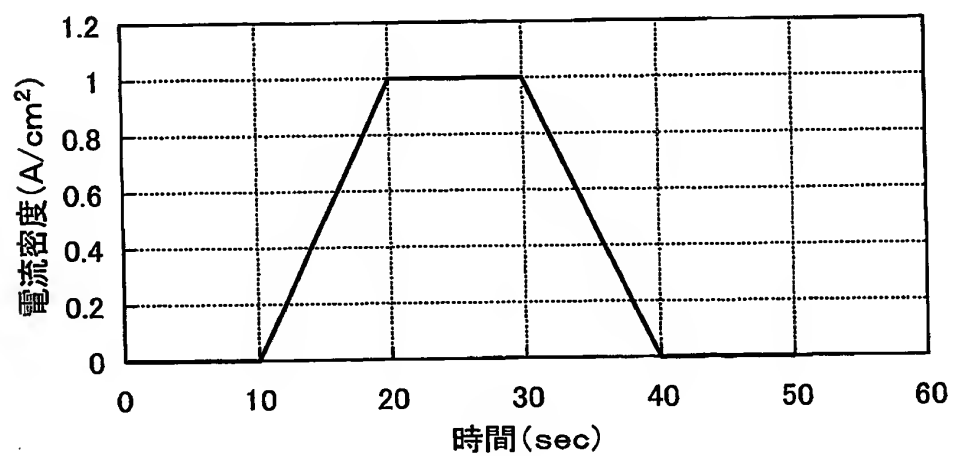
第 1 6 図



第 1 7 図



第 1 8 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ H01M4/86, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ H01M4/86, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-78617 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), Claims; Fig. 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-93433 A (Toto Ltd.), 29 March, 2002 (29.03.02), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 11-214020 A (Japan Science and Technology Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-78617 A (三菱重工業株式会社) 1995. 03. 20 【特許請求の範囲】、【図3】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-93433 A (東陶機器株式会社) 2002. 03. 29 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-214020 A (科学技術振興事業団) 1999. 08. 06 【特許請求の範囲】、【0010】 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4X 2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477